

文章编号: 1001-3806(2007)06-0600-04

溶胶凝胶法制备 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺氧化铝材料的光谱性质

毛艳丽, 林丙臣, 冯素雅, 程永光
(河南大学 物理与信息光电子学院, 开封 475004)

摘要: 为了得到更加有效的掺饵光波导放大器材料, 采用改进了激活剂掺入途径的溶胶凝胶方法, 制作了不同比例 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂的 γ 相氧化铝粉体材料方法, 测量了样品的吸收和光致发射光谱并进行了分析。结果表明, Yb^{3+} 离子的掺入能极大地提高样品对 980nm 左右激发光的吸收效率, Er^{3+} 离子 1534nm 主发射峰的发射强度最大增加了约 6.3 倍; 体系中 $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ 的掺杂存在最佳比例, 最佳掺杂比例约为 6:1 同时 X 射线衍射法测试表明, 最佳的热处理温度为 900°C, 相同的热处理温度下, Yb^{3+} 的掺入能延缓 Al_2O_3 由无定形相向 γ 相转变的过程, 这一结果对进一步改善掺饵光波导放大器的特性是有帮助的。

关键词: 激光物理; 光波导材料; 溶胶凝胶法; 氧化铝; 稀土

中图分类号: O433.5 文献标识码: A

The spectroscopic property of erbium ytterbium co-doped alumina material prepared by sol-gel process

MAO Yan-li, LIN Bing-chen, FENG Su-ya, CHENG Yong-guang
(School of physics and information Optoelectronics Henan University, Kaifeng 475001, China)

Abstract The alumina powder co-doped with different ratio of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ was prepared with an advanced sol-gel method as batter material used for Er^{3+} doped waveguide amplifier. The absorption and emission spectra were measured and analysed. The result indicated that the incorporation of Yb^{3+} could enhance the absorption of 980nm exciting light for the Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped alumina powder. The photoluminescence peak intensity at 1534nm was increased by a factor of about 6.3 compared with that of the Er^{3+} doped alumina powders. And optimum ratio of the $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ was 6:1 for this method. The X-ray diffraction spectra show that the best thermal treatment temperature was 900°C, and the incorporation of Yb^{3+} could postpone the forming of γ -phase at 900°C thermal treatment condition. The result is helpful for making more effective Er^{3+} doped waveguide amplifier.

Key words laser physics; waveguide materials; sol-gel; alumina; rare-earth

引 言

光波导放大器是继半导体光放大器、光纤放大器之后又一种新型的光放大器, 它具有体积小易于集成、单位长度增益高、成本低等优点。工作于 1534nm 左右的掺饵光纤放大器 (erbium doped waveguide amplifier EDFA) 进入实用阶段后, 随着通信技术及信息流量的增大, 掺饵光波导放大器 (erbium doped fiber amplifier EDWA) 在通信中应用的研究工作已经引起了人们广泛的兴趣^[1-4]。为了实现单位长度的高增益, EDWA 中必须实现高浓度的 Er^{3+} 掺杂浓度, 通常比 EDFA 中的浓度高两个数量级^[5,6]。传统的掺饵硅基材料在高浓度掺杂时由于稀土离子的团簇效应, Er^{3+}

离子会出现浓度淬灭现象。目前已找到许多掺 Er^{3+} 离子的基体材料, 如 SiO_2 、磷硅玻璃、钠钙硅玻璃、 LiNbO_3 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 ^[7]、磷铋酸盐玻璃^[8]等, 而其中尤以 Al_2O_3 作为基体材料的 EDWA 更加引起人们的兴趣。选择 Al_2O_3 作为制作波导的基体材料具有如下优点: (1) 芯层与缓冲层、覆盖层 (SiO_2) 之间的折射率反差较大, 导致波导膜的高约束低损耗, 从而实现有效的抽运和放大; (2) 高折射率反差可允许小的波导弯曲半径, 使得制作微小的波导元件成为可能; (3) Al_2O_3 和 Er_2O_3 的原子价相同, 晶体结构相似, 可将高浓度的 Er^{3+} 离子结合进 Al_2O_3 晶体结构中, 从而在较短的尺寸内得到较高的增益。但是由于 Er^{3+} 离子对 980nm 激发光较小的吸收截面和强烈的激发态吸收, 抽运效率很低^[9], 解决办法之一是共掺一定浓度的 Yb^{3+} 离子, 利用其在 980nm 左右较大的吸收截面和 Yb^{3+} (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$) 发射与 Er^{3+} (${}^4I_{5/2} \rightarrow {}^4I_{3/2}$) 吸收较大的光谱重叠, 实现 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 间的能量传递。作者通过

作者简介: 毛艳丽 (1972-), 女, 副教授, 主要从事激光材料和激光技术等方面的科研工作。

E-mail: ylnad@henu.edu.cn

收稿日期: 2006-10-8 收到修改稿日期: 2006-11-02

Er(NO₃)₃和Yb(NO₃)₃溶液的形式引入 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 离子, Er³⁺ 与 Yb³⁺ 之间的比例在不同的基质中采用不同的制作工艺会有所不同, 实验确定了这种溶胶凝胶法制作的氧化铝材料中最佳的 Yb³⁺ :Er³⁺ 比例, 为制作高性能 Er³⁺ 掺杂氧化铝波导放大器创造条件。

1 样品的制备和测试条件

1.1 样品的制备

将称量好的异丙醇铝 (Al(OC₃H₇)₃)放入定量的预热至 90℃ 的 3 次蒸馏水中, 摩尔比 (以下比例均为物质的量的比) $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3) = 110 : 1$, 90℃ 水浴加热条件下回流搅拌, 使其水解 2h, 形成白色的 γ-Al₂O₃ 沉淀; 敞开容器口, 剧烈搅拌 1h 使水解反应生成的异丙醇充分的挥发; 滴加定量的硝酸, 使 γ-Al₂O₃ 脱溶, $n(\text{H}^+) : n(\text{Al}^{3+}) = 0.15 : 1$; 90℃ 水浴加热下回流搅拌 16h 形成稳定的澄清透明的 γ-Al₂O₃ 溶胶; 加入计算量的 0.5 mol/L 的 Er(NO₃)₃ 和 Yb(NO₃)₃ 溶液, 搅拌形成 Yb³⁺ /Er³⁺ 共掺的 γ-Al₂O₃ 溶胶 (不同于以往的以加入固体 Er(NO₃)₃ 和 Yb(NO₃)₃ 引入 Er³⁺ 和 Yb³⁺ 的方法^[10]); 胶体放入马弗炉中, 在 100℃ 下保温 6h, 使胶体中大部分水分挥发后, 以 4℃ /min 的升温速率升至 900℃ 保温 2h 随炉降至室温; 研磨成粉, 得到在固定 Er³⁺ 离子摩尔分数为 0.01 条件下 $n(\text{Yb}^{3+}) : n(\text{Er}^{3+})$ 比例为 0, 1, 2, 4, 6, 8 的 Yb³⁺ /Er³⁺ 共掺 γ-Al₂O₃ 粉体材料。

1.2 测试条件

吸收光谱采用法国 Narian 公司的 Cary-5000 型紫外-可见-近红外分光光度计测量; 红外与上转换采用美国 JY 公司的 Fluorolog3-Tau 稳态、瞬态荧光光谱仪测定, 抽运光源为 450W 的氙灯; X 射线衍射法 (X-ray diffraction, XRD) 测试采用国产 DX-2500 型 X 射线衍射仪。所有测试均在室温下进行。

2 结果与分析

2.1 吸收光谱

图 1 为掺杂 Er³⁺ 离子 γ-Al₂O₃ 粉末在 300nm ~

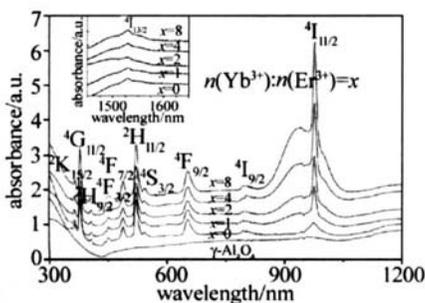


Fig 1 The absorption spectra of samples with different ratio of Yb³⁺ /Er³⁺ co-doped

1000nm 间的吸收谱, 从图中可以清晰地观察到 Er³⁺ 离子 4f 电子由基态 ⁴I_{15/2} 向 ²K_{15/2}, ⁴G_{11/2}, ²H_{9/2}, ⁴F_{3/2}, ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2} 激发态能级跃迁所对应的 365nm, 377nm, 407nm, 451nm, 488nm, 521nm, 541nm, 653nm, 800nm, 975nm 处的吸收。同时可以观察到随着 Yb³⁺ 浓度的增大, 样品在 975nm 左右的吸收逐渐增强, 吸收范围也在展宽, 这得益于 Yb³⁺ 离子 ²F_{7/2} → ²F_{5/2} 跃迁较大的吸收截面, 它能有效地增强体系对现代通讯系统中用作放大器抽运光源的 980nm 半导体激光的吸收效率, 1529nm 左右 Er³⁺ 离子 ⁴I_{15/2} 能级的吸收峰强度基本没有变化。

2.2 光致发射谱

图 2 为室温下不同 Yb³⁺ /Er³⁺ 掺杂比例样品在相

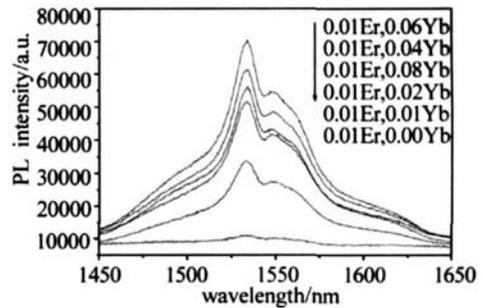


Fig 2 The PL spectra of samples with different ratio of Yb³⁺ /Er³⁺ co-doped

同的激发条件下的光致荧光 (photoluminescence, PL) 发光光谱, 与 980nm 半导体激光器激发有所不同, 450W 氙灯配合光栅单色仪选择的 976nm 激发光较弱, 但这可能更加符合集成光学中 EDWA 的真实工作环境。从图中可以看出样品在 1450nm ~ 1650nm 间存在一个峰值为 1533nm 的较宽的发射峰, 这是 Er³⁺ 离子内层 4f 组态电子由激发态 ⁴I_{13/2} 向基态 ⁴I_{15/2} 跃迁的结果。由于 Yb³⁺ 掺入, 样品在 1533nm 的主发射峰强度与单掺 Er³⁺ 相比有了很大的增强, 最大增强为原来的 6.3 倍, 这是由于 Yb³⁺ 离子在 980nm 左右存在一个较宽的吸收范围和很大的吸收截面, 它能有效的吸收 980nm 左右的抽运光, 而 Yb³⁺ 与 Er³⁺ 之间存在的能量传递过程 ²F_{5/2} (Yb³⁺) + ⁴I_{15/2} (Er³⁺) → ²F_{7/2} (Yb³⁺) + ⁴I_{11/2} (Er³⁺) 可以将 Yb³⁺ 离子吸收的抽运能量有效地传递给 Er³⁺ 离子, 它比 Er³⁺ 离子直接吸收抽运能量的 ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} 过程要有效得多, 这种 Yb³⁺ → Er³⁺ 之间的能量传递效率可以高达 95%^[11]。同时可以看出, 1533nm 发射强度并不是简单的随 Yb³⁺ /Er³⁺ 掺杂比例的增加而单调增加, 他们之间存在一个最佳比值。从图中可以看出, 这个最佳比值为 6:1, 图 3 中 a 线所示为不同 Yb³⁺ /Er³⁺ 掺杂比例样品 1533nm 处的峰值强度以及根据它们所拟合得出的曲线, 拟合曲线的峰

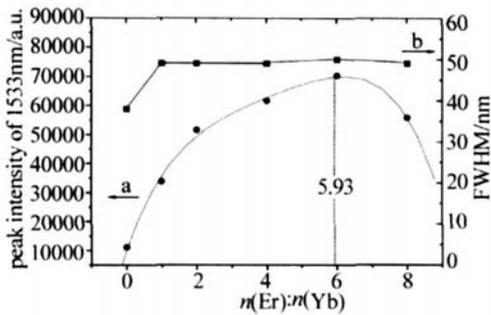


Fig 3 The FWHM and peaks intensity of samples with different ratio of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped

值为 5.93。对于不同基质以及采用不同方法制备的 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺材料中最佳 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 比例, 文献报道的差别较大, 但 TNG 等人有关 sol-gel 法制备 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺 TiO_2 薄膜^[12] 以及 LI 等人关于固熔法制备 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺硅酸盐玻璃^[13] 的研究表明, 光致发光最强时对应的最佳 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂比例为 6:1, 与本文中的结果一致。只有最佳 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂比例时, 才能实现 Yb^{3+} 离子对 Er^{3+} 离子的有效包围, 形成合理分布的 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 离子对, 进而实现 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 的最有效的能量传递。继续加大 Yb^{3+} 离子的掺入量, 当 Yb^{3+} 比例过高, 超出 Er^{3+} 离子周围所能容纳的数目时, 过剩的 Yb^{3+} 离子会发生团聚, Yb^{3+} 离子之间会发生能量传递, 从而降低了 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递的效率, 降低了抽运功率的利用率。图 3 中 b 线所示为不同比例 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺样品光致发光谱线半峰全宽的变化趋势, 从图中可以看出, Yb^{3+} 离子的掺入能明显的加大样品的半峰全宽 (full width half maximum, FWHM), 半峰全宽从不掺 Yb^{3+} 离子的约 38nm 增加到共掺后的 51nm。这是由于 Yb^{3+} 离子的掺入改变了 Er^{3+} 离子的局域晶体场环境, 引起了光谱的非均匀展宽。但是这种影响是有限的, 随着掺入 Yb^{3+} 离子浓度的增加, FWHM 基本不再变化。

2.3 X 射线衍射谱

图 4 示为用不同温度热处理过的单掺 Er^{3+} 离子

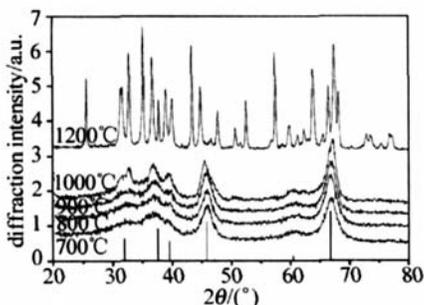


Fig 4 The XRD spectra of Er^{3+} single doped samples with different thermal treatment condition

样品的 XRD 谱图, Er^{3+} 离子的摩尔分数为 0.01, 从图中可以看出, 在最低 700°C 热处理下, 样品已经出现

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (JCPDS No. 29-0063) 的特征峰, 随着处理温度的升高, (440) 及 (400) 晶面衍射峰的强度变大, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相结构得到增强, 900°C 热处理条件下可以得到较为理想的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相结构。继续升高热处理温度至 1000°C 后, 谱图中开始出现 $2\theta = 32.929^\circ$ 和 $2\theta = 50.717^\circ$ 的衍射峰, 通过查阅标准图谱, 可以确定是 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构 (JCPDS No. 11-0517) 中的 (204) 和 (132) 晶面衍射, 这证明 1000°C 热处理温度下, 样品中出现了 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构, 体系开始转变为 θ 和 γ 相的混合相。1200°C 热处理下, 体系已经转变为多种晶相的混合, 包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和析出的 ErAl_2O_3 (JCPDS No. 24-0396), $\text{Al}_6\text{O}_{10}\text{Er}_2\text{O}_{24}$ (JCPDS No. 32-0012) 等晶相。

图 5 为 900°C 热处理, Er^{3+} 的摩尔分数为 0.01 时, 不同 $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ 离子掺杂比例对体系相结构的影响。

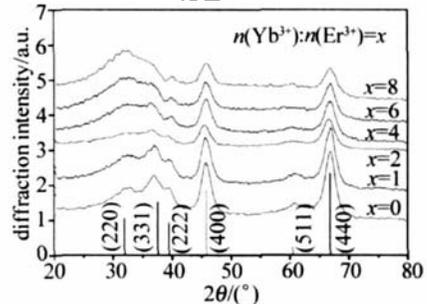


Fig 5 The XRD spectra of samples with different ratio of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped

图中可以看出, 随着 Yb^{3+} 离子掺入量的增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相中 (400) 和 (440) 晶面的衍射峰有所减弱, 且 (440) 晶面衍射强度减弱的速度快于 (400) 晶面。整体看, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的特征衍射峰都在弱化, 对比两图晶相发展变化的趋势可以发现, 提高热处理温度和加大掺杂量对晶相的影响作用是相反的, 作者认为这是高掺杂引起的体系相变温度提高的结果, 这与 OKADA 报道的大尺寸离子如 Cs^{3+} 和 Ba^{2+} 掺杂能导致 Al_2O_3 相变温度提高的结果相一致^[14]。可以推测该体系中随着 Yb^{3+} 离子掺入量的增加, 热处理温度应该适当的提高以得到较好的 γ 相。

3 结 论

(1) 用改进的溶胶凝胶法制备了钇镱共掺 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体材料, 实验表明材料中的 Yb^{3+} 能有效的增强 Er^{3+} 对 980nm 激发光的吸收, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺样品中 Er^{3+} 离子的 1533nm 主发射峰强度增大为单掺 Er^{3+} 离子时的 6.3 倍。

(2) 通过本文中的溶胶凝胶法制备的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料中 $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ 的比例存在最佳值, 实

(下转第 606 页)

的信噪比提高了 33.67%，而且速度明显提高，减少内存占用，增强了系统的实时性。采用微分联合变换相关器进行图像识别时，微分作用可以很好地消去零级峰，突出相关峰，但是输出噪声很大，不适合单独使用，结合功率谱的二值化操作，即能得到理想的结果。

6 结 论

传统的二元联合变换相关器中，在对联合功率谱进行二值化处理时，对阈值的选取要求较高，阈值的确定影响系统的实时性，已经成为二元联合变换相关器的瓶颈。结合对联合功率谱进行微分处理和二值化处理，提出了一种新的二元联合变换方法——二元离散变换相关器，而且在对联合功率谱进行结合微分操作和二值化处理前，先用指数高通滤波函数对功率谱进行滤波。理论分析和模拟结果表明，改进后的算法使识别效果得到了改善，而且实时性明显提高。

参 考 文 献

- [1] LEIE IFON M, YATAGA I T. Adaptive binary joint transform correlator for image recognition [J]. *Appl Opt* 2002, 41(35): 7416~7421
- [2] MEIA C L, EMMIC C. A distortion-tolerant photorefractive joint transform correlator [J]. *J Optics A: Pure and Applied Optics* 2004, 6

(上接第 602 页)

验发现此值为 6.1。

(3) 900℃热处理条件下高浓度掺杂的 Yb^{3+} 对体系相结构影响不大，但是它延缓了 γ 相的形成，提高了相变的温度。

参 考 文 献

- [1] YAN Y C, FABER A J de WAAL H. Erbium-doped phosphate glass waveguide on silicon with 4.1 dB/cm gain at 1.533 μm [J]. *A P L*, 1997, 71(20): 2922~2924
- [2] WONG S E, FUNE Y B, CHUNG P S. Er^{3+} - Yb^{3+} codoped phosphate glass waveguide amplifier using Ag^+ - Li^+ ion exchange [J]. *IEEE Photonics Technology Letters* 2002, 14(1): 80~82
- [3] HEMPSFAD M. Ion-exchanged glass waveguide lasers and amplifiers [J]. *S P E*, 1997, 2996: 94~102
- [4] VANDENHOVEN G N, SNOEKSE, POLMAN A *et al* Upconversion in Er-implanted Al_2O_3 waveguides [J]. *J A P*, 1996, 79(3): 1258~1266
- [5] OHTSUKI T, HONKANEN S, NAJAFI S. Cooperative upconversion effects on the performance of Er^{3+} -doped phosphate glass waveguide amplifiers [J]. *J O S A*, 1997, B14(7): 1838~1845.
- [6] QIU H W, YANG P ZH, ZHONG H Y *et al*. Influence of annealing and doping on $\text{Yb}:\text{YAG}$ [J]. *Chinese Journal of Lasers* 2002, 29(5):

(9): 894~899

- [3] SHABTAY G, MENDLOVID D, ZALEVKY Z. Joint transform correlator for optical temporal signals [J]. *Appl Opt* 2000, 39(45): 6556~6560
- [4] LIU D M, SHEN J Y, WANG L J. Application of the wavelet transform to pattern correlator recognition [J]. *Laser technology* 2004, 28(6): 641~644 (in Chinese).
- [5] JAVIDI B, LI J AM R H F *et al*. Binary nonlinear joint transform correlator performance with different thresholding methods under unknown illumination conditions [J]. *Appl Opt* 1995, 34(5): 886~896.
- [6] ZHAO J L, XU Q T, YANG D X *et al*. Optimized threshold of the binary joint transform correlator [J]. *Acta Photonica Sinica* 2002, 31(9): 1101~1104 (in Chinese).
- [7] BUTT J A, WILKINSON T D. Binary phase only reference for invariant pattern recognition with the joint transform correlator [J]. *Proc SPIE* 2006, 6234: 62340J-1~62340J-11
- [8] JULIC P T, JVELIS L, MARJOM U *et al*. Reduction of the effect of aberrations in a joint-transform correlator [J]. *Appl Opt* 2004, 43(4): 841~849
- [9] VICTOR D R H, KOBER A, OSUE A B. Pattern recognition with an adaptive joint transform correlator [J]. *Appl Opt* 2006, 45(23): 5929~5941
- [10] ZHONG SH, JIANG J X, LU SH T *et al*. Binary joint transform correlator based on differential processing of joint transform power spectrum [J]. *Appl Opt* 1997, 36(8): 1776~1780.
- [11] WANG H X, ZHAO W, LIY X M. Multi-object recognition using power spectrum optimized joint transform correlator [J]. *Optical Technique* 2006, 32(2): 190~195 (in Chinese).
- [7] POLAN A. Erbium implanted thin film photonic materials [J]. *J A P*, 1997, 82(1): 1~39
- [8] GU T ZH, ZHU M H, XIA T *et al*. Spectroscopic properties of Er^{3+} doped niobate tellurite glasses [J]. *Laser Technology*, 2005, 29(2): 162~164 (in Chinese).
- [9] KOZANECKI A, STEPANKHOVA M, LANZERSTORFER S *et al*. Excitation of Er^{3+} ions in silicon dioxide films thermally grown on silicon [J]. *A P L* 1998, 73(20): 2929~2931.
- [10] WANG X J LEIM K, YANG T *et al*. Coherent effect of Er^{3+} - Yb^{3+} co-doping on enhanced photoluminescence properties of Al_2O_3 powders by the sol-gel method [J]. *Optical Materials* 2004(26): 253~259
- [11] ZHANG L, HU H F, OI CH *et al*. Spectroscopic properties and energy transfer in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped phosphate glasses [J]. *Optical Materials* 2001(17): 371~377
- [12] TING C C, CHEN S, YANDLEE H Y. Physical characteristics and infrared fluorescence properties of sol-gel derived Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped Tl_2O_3 [J]. *J A P*, 2003, 94(3): 2102~2109
- [13] LI SH F, ZHANG Q Y. Absorption and photoluminescence properties Er/Yb co-doped soda silicate glasses [J]. *Acta Physica Sinica* 2005, 54(11): 5462~5467 (in Chinese).
- [14] OKADA K, HATTORIA, KAMESHIMA Y. Concentration effect of Cs^+ additive on the γ - Al_2O_3 - α - Al_2O_3 phase transition [J]. *Materials Letters* 2000, 42(3): 175~178.